

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-037942

(43)Date of publication of application : 08.02.2000

(51)Int.Cl.

B41M 5/00

B41J 2/01

C09D 11/00

(21)Application number : 10-205264

(71)Applicant : SEIKO EPSON CORP

(22)Date of filing : 21.07.1998

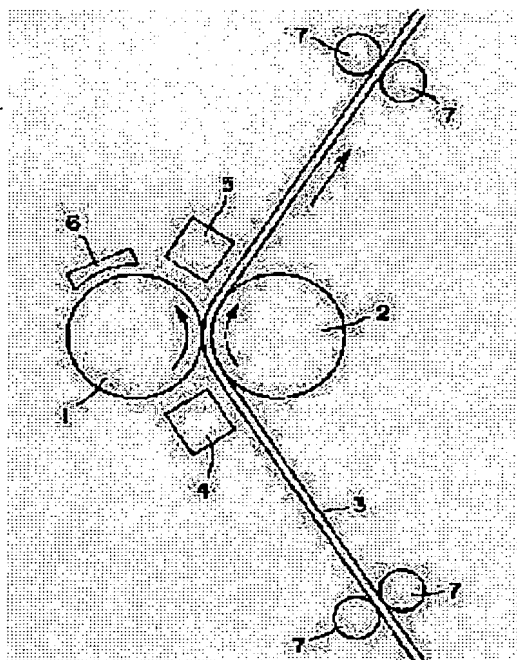
(72)Inventor : TAKEMOTO KIYOHICO

(54) INK-JET RECORDING METHOD USING TWO LIQUIDS, AND DEVICE USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent wrinkles from being generated on a recording medium, and in addition, prevent a curl from being generated on the recording medium by a method wherein after sticking a reaction liquid on the recording medium, the recording medium on which the reaction liquid has stuck is pressurized, and is heated as required, and liquid drops of an ink composition is discharged on the recording medium, and an image is recorded.

SOLUTION: A reaction liquid sticking means 4 is an ink jet recording head, and forms liquid drops of a reaction liquid, and sticks the drops to a recording medium 3 by flying them. The recording medium 3 on which the reaction liquid has stuck is carried following the rotation of two rolls 1, 2, and is drawn and pressurized by the two rolls 1, 2. The surface of the roll 1 after the sticking of the reaction liquid to the recording medium 3, is cleaned by a cleaning means 6. After sticking the reaction liquid to the recording medium 3, and pressurizing and heating the recording medium 3, a recording by an ink composition is performed. In this case, a printing is performed by applying the ink on the recording medium 3 from an ink jet recording head 5. Also, as a sample of the reaction liquid, the reaction liquid contains a polyhydric metal salt, polyallylamine or the like as a reacting agent.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-37942

(P2000-37942A)

(43) 公開日 平成12年2月8日(2000.2.8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード [*] (参考)
B 4 1 M 5/00		B 4 1 M 5/00	A 2 C 0 5 6
			E 2 H 0 8 6
B 4 1 J 2/01		C 0 9 D 11/00	4 J 0 3 9
C 0 9 D 11/00		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平10-205264

(22) 出願日 平成10年7月21日(1998.7.21)

(71) 出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(72) 発明者 竹 本 清 彦

長野県諏訪市大和三丁目3番5号 セイコ
ーエプソン株式会社内

(74) 代理人 100064285

弁理士 佐藤 一雄 (外2名)

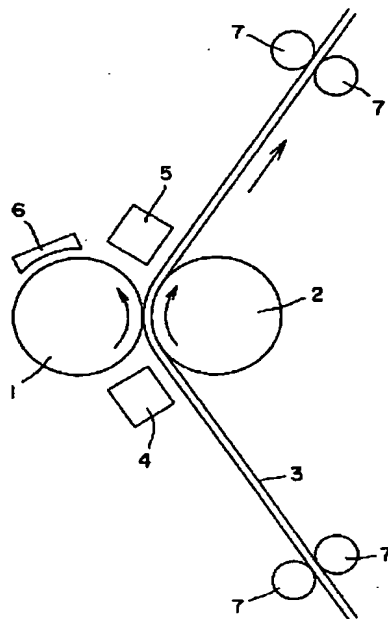
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二液を用いたインクジェット記録方法およびそれを用いた装置

(57) 【要約】

【課題】 記録媒体に、反応液とインク組成物との二液を用いて、印字を行うインクジェット記録方法であって、良好な画像が得られる方法の提供。

【解決手段】 二液を印字するインクジェット記録方法において、反応液を記録媒体に付着させ、その後この記録媒体を複数のロールにより加圧、および加熱する。その後、この反応液が付着した記録媒体上にインク組成物を塗布して印字する。



1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】記録媒体に、反応剤を含んでなる反応液と、インク組成物とを付着させて印字を行うインクジェット記録方法であって、

反応液を記録媒体上に付着させる工程と、

反応液が付着した記録媒体を加圧する工程と、そして記録媒体上にインク組成物の液滴を吐出して画像を記録する工程とを含んでなる、方法。

【請求項 2】反応液が 40 mN/m 以上の表面張力を有するものである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】加圧が $0.01 \sim 1 \text{ kgf/cm}^2$ の範囲で行うものである、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】反応液が付着した記録媒体を加熱する工程を更に含んでなる、請求項 1～3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】加熱が $50 \sim 150^\circ\text{C}$ の範囲で行うものである、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】反応液の記録媒体上への付着が、その液滴を吐出し、該液滴を記録媒体に付着させるインクジェット記録方式によって行われる、請求項 1～5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】記録媒体上にインク組成物の液滴を吐出して画像を記録する工程が、反応液が付着した記録媒体を加圧する工程の後に行われる、請求項 1～6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】記録媒体上にインク組成物の液滴を吐出して画像を記録する工程が、反応液が付着した記録媒体を加圧する工程の前に行われる、請求項 1～6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】反応剤が多価金属塩および／またはポリアリルアミンである、請求項 1～8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】多価金属塩が硝酸塩またはカルボン酸塩である、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】インク組成物が着色剤と樹脂エマルジョンとを含んでなるものである、請求項 1～10 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】インク組成物の着色剤が顔料である、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】請求項 1～12 のいずれか一項に記載の方法によって印字された、記録物。

【請求項 14】記録媒体に、反応剤を含んでなる反応液と、インク組成物とを用いて印字を行うインクジェット記録装置であって、

記録媒体と、

反応液を記録媒体上に付着させる手段と、

反応液が付着した記録媒体を加圧する手段と、

記録媒体上にインク組成物の液滴を吐出して画像を記録する手段と、そして反応液が付着した記録媒体上に、インク組成物のインク液滴を吐出させて、画像を形成させ

2

るインクジェット記録手段とを含んでなる、装置。

【請求項 15】加圧が $0.01 \sim 1 \text{ kgf/cm}^2$ の範囲で行うものである、請求項 14 に記載の装置。

【請求項 16】反応液が付着した記録媒体を加熱する工程を更に含んでなる、請求項 14 または 15 に記載の装置。

【請求項 17】加熱が $50 \sim 150^\circ\text{C}$ の範囲で行うものである、請求項 16 に記載の装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の背景】発明の分野

本発明は、インクジェット記録方法に関するものであり、特に記録媒体に反応液とインク組成物とを付着させて印字を行うインクジェット記録方法およびそれを用いる装置に関するものである。

【0002】背景技術

インクジェット記録方法は、インク組成物の小滴を飛翔させ、紙等の記録媒体に付着させて印刷を行う印刷方法である。この方法は、比較的安価な装置で高解像度、高品位な画像を、高速で印刷可能であるという特徴を有する。通常インクジェット記録に使用されるインク組成物は、水を主成分とし、これに着色成分および目詰まり防止等の目的でグリセリン等の湿潤剤を含有したものが一般的である。

【0003】一方、インクジェット記録方法として、最近新たに、多価金属塩溶液を記録媒体に適用した後、少なくとも一つのカルボキシル基を有する染料を含むインク組成物を適用する方法が提案されている（例えば、特開平 5-202328 号公報）。この方法においては、多価金属イオンと染料とから不溶性複合体が形成され、この複合体の存在により、耐水性がありかつカラーブリードがない高品位の画像を得ることができるとされている。

【0004】また、少なくとも浸透性を付与する界面活性剤または浸透性溶剤および塩を含有するカラーインクと、この塩との作用により増粘または凝集するブラックインクとを組合せて使用することにより、画像濃度が高くかつカラーブリードがない高品位のカラー画像が得られるという提案もなされている（特開平 6-106735 号公報）。すなわち塩を含んだ第一の液と、インク組成物との二液を印字することで、良好な画像が得られるとするインクジェット記録方法が提案されている。また、その他にも二液を印字するインクジェット記録方法が提案されている（例えば、特開平 3-240557 号公報、特開平 3-240558 号公報）。

【0005】このような二液を用いたインクジェット記録方法にあつては、反応液とインク組成物とが接触することで良好な印字が実現できる。すなわち、反応液とインク組成物とが接触すると、反応液中の反応剤がインク組成物中の着色剤などの分散状態を破壊し、着色剤成分

などを凝集させる。この凝集物が記録媒体上に付着し、色濃度の高い、にじみ、ムラの少ない印字を実現するものと考えられる。さらに、カラー画像においては、異なる色の境界領域での不均一な色混じり、すなわちカラーブリードを有効に防止できるとの利点を有するものである。

【0006】

【発明の概要】本発明者等は、今般、このような二液を印字するインクジェット記録方法において、反応液を記録媒体に付着させた後、その記録媒体を加圧、および必要に応じて加熱することで、より良好な画像が得られるとの知見を得た。本発明はかかる知見に基づくものである。よって、本発明は、良好な画像が形成できる二液を用いて印字するインクジェット記録方法の提供をその目的とするものである。

【0007】そして、本発明によるインクジェット記録方法は、媒体に、反応剤を含んでなる反応液と、インク組成物とを付着させて、印字を行うインクジェット記録方法であって、反応液を記録媒体上に付着させる工程と、反応液が付着した記録媒体を加圧、および必要に応じて加熱する工程と、そして記録媒体上にインク組成物の液滴を吐出して画像を記録する工程とを含んでなるものである。

【0008】

【発明の具体的説明】インクジェット記録方法および装置

本発明によるインクジェット記録方法は、反応液を記録媒体上に付着させ、反応液が付着したこの記録媒体を加圧することを含んでなるものである。

【0009】本発明によれば、反応液が付着した記録媒体を加圧することで、記録媒体のしわの発生を防ぎ、さらに記録媒体のカールの発生を有効に防止することができる。二液を用いたインクジェット記録方法にあっては、反応液とインク組成物との二種類の液体を記録媒体に付着させる。そのために比較的大量の水媒体が記録媒体に付着することとなり、記録媒体のしわおよびカールの発生が比較的生じやすい。本発明にあっては、反応液を記録媒体に付着させた後に加圧することで、しわおよびカールの発生を抑制しようとするものである。

【0010】さらに、本発明によればしわおよびカールの抑制に加えて、インク組成物に対する反応液の量が比較的少量であっても良好な画像が実現できるとの利点を有する。言い換えれば反応液中の反応剤の量を少なくすることができる。具体的には加圧工程を行わない場合と比較して、反応剤の量を $1/10 \sim 1/2$ 程度の量としても同等の画像を実現することができる。反応液、即ち反応剤の量を少なくできることは、経済的な観点から好ましい。さらに、反応剤は後記する成分からなるが、これらの成分は反応液中で析出物を形成することがある。

【0011】この析出物は、インクジェット記録方法に

おいてノズルの目詰まりの原因となる恐れがある。反応液中の反応剤の量を少なくすることができることは、この析出物の発生も有効に抑制できるという点で望ましいことといえる。加圧によって反応液の必要量が減少することは意外な事実であったといえる。

【0012】本発明の好ましい態様によれば、記録媒体の加圧は、 $0.01 \sim 1 \text{ kgf/cm}^2$ 程度が好ましく、より好ましくは $0.2 \sim 1 \text{ kgf/cm}^2$ 程度である。加圧の手段は特に限定されないが、例えば、複数のロールによって圧延する方法、より具体的には記録媒体を二本のロール間に通して圧延する方法が好ましい。更に、記録媒体にロールを支点に引張荷重を掛け、ロールにより記録媒体を加圧する方法も本発明においては利用可能である。

【0013】本発明の好ましい態様によれば、記録媒体の加圧と同時に加熱を行うことが好ましい。加熱により、反応液中の溶媒水分の蒸発が促され、記録媒体のしわの発生を防ぎ、さらに記録媒体のカールの発生を有効に防止することができる。加熱によりさらに、より少ない反応剤の量で有効な画像を実現できるとの利益を享受することができる。加熱温度は、 $50 \sim 150^\circ\text{C}$ 程度が好ましく、より好ましくは $60 \sim 100^\circ\text{C}$ 程度である。

【0014】本発明の好ましい態様によれば、反応液を記録媒体に染み込みにくいもの、即ち緩浸透性のものとするのが好ましい。緩浸透性の反応液の使用により、より少ない反応液量で良好な画像を実現できるとの利点が得られる。以下はあくまでも仮定であって、これによって本発明が限定的に解釈されないことを条件にその理由を述べれば以下の通りである。緩浸透性の反応液は記録媒体に染み込みにくいため、記録媒体への付着直後、反応液は記録媒体の比較的表面上にとどまる。この記録媒体の比較的表面上に止まっている反応液は、加圧により押し広げられるものと思われる。その結果、反応剤は記録媒体に深く浸透せず、一方で記録媒体表面に広く広がる。二液を用いたインクジェット記録方法にあっては、反応剤とインク組成物との反応によって凝集物を生じさせ、この凝集物によってにじみを抑制しようとするものである。従って、反応液とインク組成物との反応は、記録媒体の比較的表面上において生じることが有効であり、記録媒体の深い部分でこのような反応が生じてにもじみの抑制にはあまり有効とならないものと思われる。よって、反応液の有効な利用によりその必要量を抑制できる点で極めて有利であるといえる。

【0015】この態様における反応液の緩浸透性の程度は、その表面張力で表すと 20°C において $40 \sim 60 \text{ mN/m}$ 程度が好ましく、より好ましくは $45 \sim 60 \text{ mN/m}$ 程度である。反応液の緩浸透性を上記表面張力の程度範囲とすることにより後述する他の反応液構成組成物を調整することができる。

【0016】本発明において反応液の記録媒体への付着

5

は、その液滴を形成し、その液滴を飛翔させて付着させるインクジェット記録方式によって行われても、また反応液を記録媒体に塗布することによって行われてもよい。本発明の好ましい態様によれば、反応液はインクジェット記録方式によって行われることが好ましい。

【0017】本発明においては、反応液とインク組成物とを記録媒体上で接触させる。具体的には、記録媒体上にインク組成物を付着させる工程は、反応液を記録媒体に付着させた後に行われても、また反応液を記録媒体に付着させる前に行われてもよい。本発明の好ましい態様によれば、記録媒体上にインク組成物を付着させる工程は、反応液を記録媒体上に付着させた後に行なわれるのが好ましい。

【0018】更に本発明によるインクジェット記録方法を実施する記録装置を説明する。

【0019】図1に本発明による記録装置は、ロール1とロール2とからなる2本ロールと、記録媒体3と、反応液を記録媒体に付着させる反応液付着手段4と、そしてインクを記録媒体に付着させるインク組成物付着手段5と、クリーニング手段6と、を含んで構成されるものである。更にこの記録装置にあっては、記録媒体を挟む手段であるロール7を備えてなるものである。

【0020】ロール1とロール2とからなる2本ロールは、図示しない駆動手段によって回転し、またその2本ロールの両表面により記録媒体3が十分圧延され得るように構成されている。またロール1とロール2とからなる2本ロールの双方またはいずれか一方が加熱されるように構成されている。反応液付着手段4はインクジェット記録ヘッドであって、反応液の液滴を形成し、それを飛翔させて記録媒体3に付着させる。反応液が付着した記録媒体3は2本ロールの回転に従って移送され、2本ロールにより圧延、加熱される。この態様においては、記録媒体3上において、後記するインクジェット記録手段によるインク組成物の印字位置と、記録媒体に付着される反応液の付着位置とが一致するよう、その印字が制御される。

【0021】2本ロールを構成するロール1およびロール2は、記録媒体上への付着効率を高めるために非液体吸収性の性質を有しているのが好ましいことから、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリエステル、ポリ塩化ビニルなどの水不溶性樹脂、Fe、Ni、Si、Al、Sn、Znなどの金属またはその酸化物、黄銅、ステンレス鋼などの合金によって形成されてなるのが好ましい。

【0022】なお、記録媒体3への反応液の付着が終了したロール1の表面は、クリーニング手段6によって清浄化される。なお、ロール2についてもクリーニング手段6と同様手法により洗浄化してもよい。

【0023】記録媒体3に反応液を付着させ加圧および加熱した後、インク組成物による記録を行う場合には、

6

インク組成物用インクジェット記録ヘッドを図中の5の位置に設ける。一方、記録媒体3に反応液を付着させる前に、インク組成物による記録を行う場合には、インク組成物用インクジェット記録ヘッドを図中の4の位置に設ける。これらインクジェット記録ヘッドは通常のインクジェット記録ヘッドと同様であってよい。

【0024】反応液

本発明において用いられる反応液は、インク組成物中の着色剤などの分散状態を破壊し、着色剤成分などを凝集させる性質を有する反応剤を含有してなる。

【0025】本発明において用いられる反応液の例は、反応剤として多価金属塩、ポリアリルアミン、ポリアリルアミン誘導体、酸性液体、カチオン性界面活性剤などを含んでなるものである。

【0026】反応剤が多価金属塩である場合、その好ましい例としては、二価以上の多価金属イオンとこれら多価金属イオンに結合する陰イオンとから構成され、水に可溶な塩が挙げられる。多価金属イオンの具体例としては、 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ba^{2+} などの二価金属イオン、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} などの三価金属イオンがあげられる。陰イオンとしては、 Cl^- 、 NO_3^- 、 I^- 、 Br^- 、 ClO_3^- および CH_3COO^- などがあげられる。

【0027】とりわけ、 Ca^{2+} または Mg^{2+} より構成される金属塩は、反応液のpH、得られる印刷物の品質という二つの観点から、好適な結果を与える。

【0028】これら多価金属塩の反応液中における濃度は印字品質、目詰まり防止の効果が得られる範囲で適宜決定されてよいが、好ましくは0.1～40重量%程度であり、より好ましくは5～25重量%程度である。

【0029】本発明の好ましい態様においては、反応液に含まれる多価金属塩は、二価以上の多価金属イオンと、これら多価金属イオンに結合する硝酸イオンまたはカルボン酸イオンとから構成され、水に可溶なものである。

【0030】ここで、カルボン酸イオンは、好ましくは炭素数1～6の飽和脂肪族モノカルボン酸または炭素数7～11の炭素環式モノカルボン酸から誘導されるものである。炭素数1～6の飽和脂肪族モノカルボン酸の好ましい例としては、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、ピバル酸、ヘキサン酸などが挙げられる。特に蟻酸、酢酸が好ましい。

【0031】このモノカルボン酸の飽和脂肪族炭化水素基上の水素原子は水酸基で置換されていてもよく、そのようなカルボン酸の好ましい例としては、乳酸が挙げられる。

【0032】さらに、炭素数6～10の炭素環式モノカルボン酸の好ましい例としては、安息香酸、ナフトエ酸等が挙げられ、より好ましくは安息香酸である。

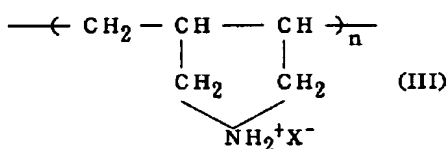
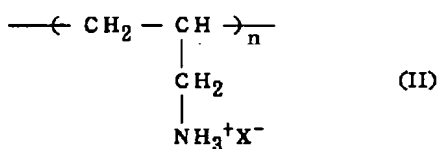
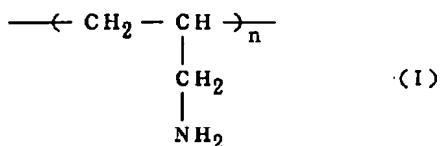
【0033】反応剤として好ましく用いられるポリアリ

7

ルアミン及びポリアリルアミン誘導体は水に可溶で、水中でプラスに荷電するカチオン系高分子である。例えば、下記の式 (I)、式 (II)、および式 (III) が挙げられる。

【0034】

【化1】



(式中、X⁻ は塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、硝酸イオン、磷酸イオン、硫酸イオン、酢酸イオン等を表す)

【0035】これら以外にもアリルアミンとジアリルアミンが共重合したポリマーやジアリルメチルアンモニウムクロライドと二酸化硫黄との共重合体を使用することもできる。これらポリアリルアミン及びポリアリルアミン誘導体の含有量は、反応液の 0.5～10 重量%であることが好ましい。

【0036】本発明の好ましい態様によれば、反応液は高沸点有機溶媒からなる湿潤剤を含んでいてもよい。高沸点有機溶媒は、反応液の乾燥を防ぐことによりヘッドの目詰まりを防止する。高沸点有機溶媒の好ましい例としては、前記ポリオールとも一部重なるが、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオグリコール、ヘキシレングリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンなどの多価アルコール類；エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリ

8

ールモノブチルエーテルなどの多価アルコールのアルキルエーテル類、尿素、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、トリエタノールアミンなどがあげられる。

【0037】高沸点有機溶媒の添加量は特に限定されないが、好ましくは 0.5～40 重量%程度であり、より好ましくは 2～20 重量%程度である。

【0038】本発明の好ましい態様によれば、反応液は低沸点有機溶剤を含んでいてもよい。低沸点有機溶剤の好ましい例としては、メタノール、エタノール、n-ブチルアルコール、iso-ブチルアルコール、n-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、iso-ブタノール、n-ペンタノールなどがあげられる。特に一価アルコールが好ましい。低沸点有機溶剤は、インクの乾燥時間を短くする効果がある。低沸点有機溶剤の添加量は 0.5～10 重量%が好ましく、より好ましくは 1.5～6 重量%の範囲である。

【0039】本発明の好ましい態様によれば、反応液は浸透剤を含んでいてもよい。浸透剤としては、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤等の各種界面活性剤、メタノール、エタノール、iso-ブチルアルコール等のアルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテルなどがあげられる。

【0040】なお、反応液は後記のインク組成物の項で説明するカラー着色剤を添加して着色され、インク組成物の機能を兼ね備えたものとされてもよい。

【0041】インク組成物

本発明においてインク組成物とは、モノクロ印字を行う場合にはブラックインク組成物を意味し、さらにカラー印字を行う場合にはカラーインク組成物、具体的にはイエローインク組成物、マゼンタインク組成物、およびシアンインク組成物、更に場合によってブラックインク組成物を意味するものとする。

【0042】本発明において用いられるインク組成物は、少なくとも着色剤と水とを含んでなる。

【0043】本発明において用いられるインク組成物に含まれる着色剤としては、染料、顔料のいずれであってもよいが、インク組成物の不溶化あるいは増粘等の作用によって、インク中の着色成分の浸透を抑制する場合は、水性媒体中に溶解している染料よりも分散している顔料の方が有利である。

【0044】染料としては、直接染料、酸性染料、食用染料、塩基性染料、反応性染料、分散染料、建染染料、可溶性建染染料、反応分散染料、など通常インクジェット記録に使用する各種染料を使用することができる。

【0045】顔料としては、特別な制限なしに無機顔料、有機顔料を使用することができる。無機顔料としては、酸化チタンおよび酸化鉄に加え、コンタクト法、ファーネス法、サーマル法などの公知の方法によって製造されたカーボンブラックを使用することができる。また、有機顔料としては、アゾ顔料（アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料などを含む）、多環式顔料（例えば、フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフラロン顔料など）、染料キレート（例えば、塩基性染料型キレート、酸性染料型キレートなど）、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラックなどを使用できる。

【0046】本発明の好ましい態様によれば、これらの顔料は、分散剤または界面活性剤で水性媒体中に分散させて得られた顔料分散液としてインクに添加されるのが好ましい。好ましい分散剤としては、顔料分散液を調製するのに慣用されている分散剤、例えば高分子分散剤を使用することができる。

【0047】分散剤または界面活性剤の好ましい例としては、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、アクリル酸-アクリロニトリル共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-アクリル酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン-メタクリル酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン- α -メチルスチレン-アクリル酸共重合体、スチレン- α -メチルスチレン-アクリル酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、ビニルナフタレン-マレイン酸共重合体、酢酸ビニル-エチレン共重合体、酢酸ビニル-脂肪酸ビニルエチレン共重合体、酢酸ビニル-マレイン酸エステル共重合体、酢酸ビニル-クロトン酸共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸共重合体が挙げられる。

【0048】本発明の好ましい態様によれば、これらの共重合体は重量平均分子量が3,000~50,000程度であるのが好ましく、より好ましくは5,000~30,000程度、最も好ましくは7,000~15,000程度である。

【0049】分散剤の添加量は、顔料を安定に分散させ、本発明による他の効果を失わない範囲で適宜添加されて良い。本発明の好ましい態様によれば、その使用量は顔料：分散剤として1：0.06~1：3程度の範囲が好ましく、より好ましくは1：0.125~1：3程度の範囲である。

【0050】なお、この顔料分散液に含まれる分散剤および界面活性剤がインク組成物の分散剤および界面活性剤としても機能するであろうことは当業者に明らかであ

ろう。

【0051】インクへの顔料の添加量は、0.5~25重量%程度が好ましく、より好ましくは2~15重量%程度である。

【0052】本発明において用いられるインク組成物は、分散剤または界面活性剤を含むことができる。分散剤または界面活性剤の例としては、前記樹脂エマルジョンの説明で記載した各種の界面活性剤が挙げられる。

【0053】本発明の好ましい態様によれば、インク組成物は樹脂エマルジョンを含んでなるのが好ましい。ここで、樹脂エマルジョンとは、連続相が水であり、分散相が次のような樹脂成分であるエマルジョンを意味する。分散相の樹脂成分としては、アクリル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、スチレン-ブタジエン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、アクリル-スチレン系樹脂、ブタジエン系樹脂、スチレン系樹脂、架橋アクリル樹脂、架橋スチレン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、フェノール樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、などがあげられる。

【0054】本発明の好ましい態様によれば、この樹脂は親水性部分と疎水性部分とを併せ持つ重合体であるのが好ましい。また、これらの樹脂成分の粒子径はエマルジョンを形成する限り特に限定されないが、150nm程度以下が好ましく、より好ましくは5~100nm程度である。

【0055】これらの樹脂エマルジョンは、樹脂モノマーを、場合によって界面活性剤とともに水中で分散重合することによって得ることができる。例えば、アクリル系樹脂またはスチレン-アクリル系樹脂のエマルジョンは、（メタ）アクリル酸エステル、または（メタ）アクリル酸エステルおよびスチレンを、界面活性剤とともに水中で分散重合させることによって得ることができる。樹脂成分と界面活性剤との混合の割合は、通常10：1~5：1程度とするのが好ましい。界面活性剤の使用量が前記範囲にあることでより良好なインクの耐水性、浸透性が得られる。界面活性剤は特に限定されないが、好ましい例としてはアニオン性界面活性剤（例えばドデシルベンゼルスルホン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートのアンモニウム塩など）、非イオン性界面活性剤（例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミドなど）があげられ、これらを単独または二種以上を混合して用いることができる。また、アセチレングリコール（オレフィンY、ならびにサーフィノール82、104、440、465、および485（いずれもAir Products and Chemicals Inc. 製））を用いることも可能である。また、分散相成分としての樹脂と水との割合は、樹脂100重量部に対

11

して水60~400重量部、好ましくは100~200の範囲が適当である。

【0056】また、市販の樹脂エマルジョンを使用することも可能であり、例えばマイクロジェルE-1002、E-5002（スチレン-アクリル系樹脂エマルジョン、日本ペイント株式会社製）、ボンコート4001（アクリル系樹脂エマルジョン、大日本インキ化学工業株式会社製）ボンコート5454（スチレン-アクリル系樹脂エマルジョン、大日本インキ化学工業株式会社製）、SAE-1014（スチレン-アクリル系樹脂エマルジョン、日本ゼオン株式会社製）、サイビノールSK-200（アクリル系樹脂エマルジョン、サイデン化学株式会社製）、などがあげられる。

【0057】本発明に使用するインクは、樹脂エマルジョンを、その樹脂成分がインクの0.1~40重量%となるよう含有するのが好ましく、より好ましくは1~25重量%の範囲である。

【0058】樹脂エマルジョンは、多価金属イオンとの相互作用により、着色成分の浸透を抑制し、さらに記録媒体への定着を促進する効果を有する。また、樹脂エマルジョンの種類によっては記録媒体上で皮膜を形成し、印刷物の耐擦性をも向上させる効果も有する。

【0059】本発明の好ましい態様によれば、インク組成物は樹脂エマルジョン形態の熱可塑性樹脂を含んでるのが好ましい。ここで、熱可塑性樹脂とは、軟化温度が50℃~250℃、好ましくは60℃~200℃、のものである。ここで、軟化温度という語は、熱可塑性樹脂のガラス転移点、融点、粘性率が1011~1012ポアズになる温度、流動点、樹脂エマルジョンの形態にある場合その最低造膜温度（MFT）のうち最も低い温度を意味するものとする。このような樹脂エマルジョンを含んでなるインク組成物を用いた場合、記録後記録媒体を熱可塑性樹脂の軟化温度以上の温度で加熱する加熱工程を実施するのが好ましい。

【0060】また、これらの樹脂としては、軟化または熔融温度以上に加熱され冷却された際に強固な耐水性、耐擦性のある膜を形成させるものを選択するのが好ましい。

【0061】水不溶性の熱可塑性樹脂の具体例としては、ポリアクリル酸、ポリメタアクリル酸、ポリメタアクリル酸エステル、ポリエチルアクリル酸、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリブタジエン、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、クロロプレン共重合体、フッ素樹脂、フッ化ビニリデン、ポリオレフィン樹脂、セルロース、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メタアクリル酸共重合体、ポリスチレン、スチレン-アクリルアミド共重合体、ポリイソブチルアクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアセタール、ポリアミド、ロジン系樹脂、ポリエチレン、ポリカーボネート、塩化ビニリデン樹脂、セルロース系樹

12

脂、酢酸ビニル樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、酢酸ビニル-アクリル共重合体、塩化ビニル樹脂、ポリウレタン、ロジンエステル等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0062】低分子量の熱可塑性樹脂の具体例としては、ポリエチレンワックス、モンタンワックス、アルコールワックス、合成酸化ワックス、 α オレフィン-無水マレイン酸共重合体、カルナバワックス等の動植物系ワックス、ラノリン、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス等が挙げられる。

【0063】このような樹脂エマルジョンとして、公知の樹脂エマルジョンを用いることも可能であり、例えば特公昭62-1426号、特開平3-56573号、特開平3-79678号、特開平3-160068号、特開平4-18462号などに記載の樹脂エマルジョンをそのまま用いることができる。

【0064】本発明の好ましい態様によれば、インク組成物はアルギン酸誘導体を含んでるのが好ましい。アルギン酸誘導体の好ましい例としては、アルギン酸アルカリ金属塩（例えば、ナトリウム塩、カリウム塩）アルギン酸有機塩（例えば、トリエタノールアミン塩）、アルギン酸アンモニウム塩、等が挙げられる。

【0065】このアルギン酸誘導体のインク組成物への添加量は、好ましくは0.01~1重量%程度であり、より好ましくは0.05~0.5重量%程度である。

【0066】アルギン酸誘導体の添加により良好な画像が得られる理由は確定できないが、反応液に存在する反応剤、特に多価金属塩が、インク組成物中のアルギン酸誘導体と反応し、着色剤の分散状態を変化させ、着色剤の記録媒体への定着が促進されることに起因するものと考えられる。

【0067】また、本発明に用いられるインク組成物は、無機酸化物コロイドを含んでいてもよい。無機酸化物コロイドの好ましい例としては、コロイダルシリカ、アルミナコロイドがあげられる。これらは、一般的には、 SiO_2 、 Al_2O_3 等の超微粒子を水または有機溶媒中に分散したコロイド溶液である。市販されている無機酸化物コロイドとしては、分散媒が水、メタノール、2-プロパノール、 n -プロパノール、キシレンなどであり、 SiO_2 、 Al_2O_3 等の粒子の粒径が5~100nmであるものが一般的である。また、無機酸化物コロイド溶液のpHは中性領域ではなく酸性またはアルカリ性に調整されているものが多い。これは、無機酸化物コロイドの安定分散領域が酸性側かアルカリ性側に存在するためであり、インク組成物に添加する場合には、無機酸化物コロイドの安定分散領域のpHとインクのpHとを考慮して添加する必要がある。

【0068】インク組成物中の無機酸化物コロイドの添加量は、0.1~15重量%となるよう添加するのが好ましく、二種以上の添加も可能である。

13

【0069】本発明の好ましい態様によれば、インク組成物は有機溶媒を含んでなるのが好ましい。この有機溶媒は、好ましくは低沸点有機溶剤であり、その好ましい例としては、メタノール、エタノール、*n*-プロピルアルコール、*i*so-*n*-プロピルアルコール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノール、*i*so-*n*-ブタノール、*n*-ペンタノールなどがあげられる。特に一価アルコールが好ましい。低沸点有機溶剤は、インクの乾燥時間を短くする効果がある。

【0070】また、本発明の好ましい態様によれば、本発明に使用するインク組成物は、さらに高沸点有機溶媒からなる湿潤剤を含んでなることが好ましい。高沸点有機溶媒の好ましい例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオグリコール、ヘキシレングリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンなどの多価アルコール類、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテルなどの多価アルコールのアルキルエーテル類、尿素、2-ピロリドン、*N*-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、トリエタノールアミンなどがあげられる。

【0071】これら湿潤剤の添加量は、インクの0.5 30 ~40重量%が好ましく、より好ましくは2~20重量%の範囲である。また、低沸点有機溶剤の添加量はイン

14

クの0.5~10重量%が好ましく、より好ましくは1.5~6重量%の範囲である。

【0072】本発明の好ましい態様によれば、インク組成物は糖を含有してなるのが好ましい。糖類の例としては、単糖類、二糖類、オリゴ糖類（三糖類および四糖類を含む）および多糖類があげられ、好ましくはグルコース、マンノース、フルクトース、リボース、キシロース、アラビノース、ガラクトース、アルドン酸、グルシニール、（ソルビット）、マルトース、セロビオース、ラクトース、スクロース、トレハロース、マルトトリオース、などがあげられる。ここで、多糖類とは広義の糖を意味し、アルギン酸、 α -シクロデキストリン、セルロースなど自然界に広く存在する物質を含む意味に用いることとする。

【0073】また、これらの糖類の誘導体としては、前記した糖類の還元糖（例えば、糖アルコール（一般式 $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_n\text{CH}_2\text{OH}$ （ここで、 $n=2\sim 5$ の整数を表す）で表される）、酸化糖（例えば、アルドン酸、ウロン酸など）、アミノ酸、チオ糖などがあげられる。特に糖アルコールが好ましく、具体例としてはマルチトール、ソルビットなどがあげられる。

【0074】これら糖類の含有量は、インクの0.1~40重量%、好ましくは0.5~30重量%の範囲が適当である。

【0075】その他、必要に応じて、pH調整剤、防腐剤、防かび剤等を添加しても良い。

【0076】

【実施例】本発明を以下の実施例によって詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0077】以下の組成のブラックインクおよびカラーインクを調製した。

ブラックインク

カーボンブラックMA7（三菱化学株式会社製）	5重量%
スチレン-アクリル酸共重合体（分散剤）	1重量%
マイクロジェルE-5002	3.5重量%
（スチレン-アクリル系樹脂エマルジョン、樹脂成分29.2%、日本ペイント株式会社製）	
スクロース	0.7重量%
マルチトール	6.3重量%
グリセリン	10重量%
2-ピロリドン	2重量%
水酸化カリウム	0.1重量%
純水	残量

【0078】

カラーインク

顔料

シアンインク

C. I. ピグメントブルー15:3	2重量%
マゼンタインク	

15	16
C. I. ピグメントレッド122	3重量%
イエローインク	
C. I. ピグメントイエロー74	3重量%
液媒体	
スチレン-アクリル酸共重合体 (分散剤)	0.5重量%
パーミュセンRU-9008	5重量%
(ウレタン樹脂エマルジョン、樹脂成分40%、スタール株式会社製)	
スクロース	0.7重量%
マルチトール	6.3重量%
グリセリン	10重量%
2-ピロリドン	2重量%
エチレンジアミン四酢酸2ナトリウム (キレート剤)	0.01重量%
Proxel-XLII (ICI社製-防腐剤)	0.3重量%
純水	残量

【0079】以下の反応液1および2を調製した。

反応液1

硝酸マグネシウム・六水和物	25重量%
グリセリン	5重量%
エタノール	3重量%
Proxel-XLII (ICI社製-防腐剤)	0.3重量%
純水	残量
表面張力	49mN/m

【0080】

反応液2

ポリアリルアミン PAA-HCl-3L	20重量%
(樹脂成分50%、日東紡績社製)	
ジエチレングリコール	15重量%
Proxel-XLII (ICI社製-防腐剤)	0.3重量%
純水	残量
表面張力	55mN/m

【0081】評価試験

以下の評価試験において、印刷方法1、2、および3は下記の印刷方法を意味する。

印刷方法1

MJ930Cプリンター (セイコーエプソン株式会社製) に用いられているインクジェットヘッドを備えた図1に示される構成を有する装置にて記録紙に印刷を行った。反応液を360dpiの密度で、0.02μg/dotの吐出量で塗布した後、ロール1および2の間を通すことにより記録紙に0.5kgf/cm²の圧力を加えた。その後、インクを360dpiの密度で、0.08μg/dotの吐出量で印字した。

【0082】印刷方法2

MJ930Cプリンター (セイコーエプソン株式会社製) に用いられているインクジェットヘッドを備えた図1に示される構成を有する装置にて記録紙に印刷を行った。反応液を360dpiの密度で、0.02μg/dotの吐出量で塗布した後、熱ヒートロール1および2を通すことにより記録紙に0.3kgf/cm²の圧力を加え、かつ60℃に加熱した。その後、インクを36

0dpiの密度で、0.08μg/dotの吐出量で印字した。

【0083】印刷方法3

MJ930Cプリンター (セイコーエプソン株式会社製) にて、記録紙に反応液を360dpiの密度で、0.02μg/dotの吐出量で塗布した後、インクを同じくMJ930Cプリンターにて360dpiの密度で、0.08μg/dotの吐出量で印字した。

【0084】評価1：印字品質 (にじみ)

Ricopy 6000紙 (リコー株式会社製)、Xerox 4024紙 (ゼロックス株式会社製)、Nee nah Bond紙 (キンバリークラーク社製) の各紙にブラックインクによって文字を印刷し、にじみの発生の有無を調べた。その結果を以下の基準で評価した。
評価A：にじみがなく鮮明な印字が得られる
評価B：ひげ状のにじみが発生する紙がある
評価C：文字の輪郭がはっきりしないほどにじみが発生する紙がある

【0085】評価2：印刷品質 (ブラックのベタ埋まり)

17

Xerox P紙（ゼロックス株式会社製）にブラックインクによってベタ印字（100% duty）を行なった。得られた印刷部のインクの埋まり方を以下の基準で評価した。

評価A：良好である

評価B：ドット径が小さいため、白スジが目立ち、色がうすい

【0086】評価3：紙シワ

Xerox P紙（ゼロックス株式会社製）にシアンインクによる単色のベタ印字と、マゼンタとシアンの10 10 0%ずつの混色であるレッドのベタ印字をそれぞれ3 c

18

m×3cmの大きさに印刷した。得られた印刷物の紙シワの有無を以下の基準で評価した。

評価A：レッド部分においても紙シワが発生しない

評価B：シアン単色部分においては紙シワは発生しないが、レッド部分において紙シワが発生する

評価C：シアン単色部分においても紙シワ発生する

【0087】印刷方法および反応液の組み合わせを下記の表の通りとした。実施例1～4ならびに比較例1および2についての結果は下記の表に示される通りであった。

【0088】

【表1】

	反 応 液	印刷方法	評 価 1	評 価 2	評 価 3
実施例1	1	1	A	A	B
実施例2	2	1	A	A	B
実施例3	1	2	A	A	A
実施例4	2	2	A	A	A
比較例1	1	3	A	B	C
比較例2	2	3	A	B	C

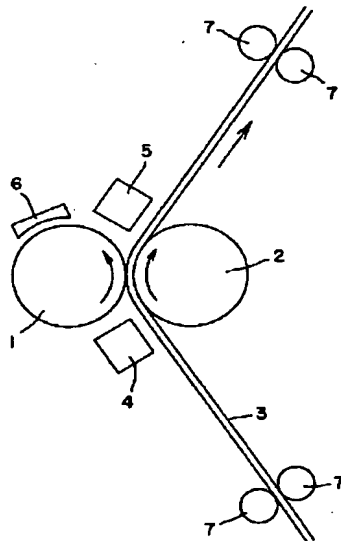
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明によるインクジェット記録方法を実施するためのインクジェット記録装置を示す図である。記録媒体3に反応液付着手段インクジェット記録ヘッド4により反応液が付着された後、ロール1およびロール2により記録紙は加圧、加熱されて、その後にインク組成物付着手段インクジェット記録ヘッド5からインクが塗布されて印字が行われる。

【符号の説明】

- 1 ロール1
- 2 ロール2
- 3 記録媒体
- 4 反応液付着手段インクジェット記録ヘッド
- 5 インク組成物付着手段インクジェット記録ヘッド
- 6 クリーニング手段
- 7 ロール

【図1】



フロントページの続き

F ターム(参考) 2C056 FC01 HA42

2H086 BA02 BA05 BA55 BA59 BA60

4J039 AD03 AD05 AD08 AD10 AD15

AD17 AD23 AE02 AE03 AE05

AE11 AF07 BA10 BA11 BA17

BA30 BA31 BA32 BA36 BA37

BA38 BA39 BC19 BE01 BE03

BE04 BE05 BE08 BE09 BE28

BE33 CA06 EA15 EA17 EA19

GA24